

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013750900 **Image available**
WPI Acc No: 2001-235129/200124
XRAM Acc No: C01-070487
XRPX Acc No: N01-168096

Sensor element for determining the oxygen concentration in internal combustion engine exhaust gases has separating wall based on ceramic paste arranged between the measuring gas chamber and the reference gas channel

Patent Assignee: BOSCH GMBH ROBERT (BOSC)
Inventor: DIEHL L; JAUERNIG U; KARLE J; LINDAUER D; RENZ H; SCHEER H; RENZ H E

Number of Countries: 023 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200116588	A1	20010308	WO 2000DE2879	A	20000823	200124 B
DE 19941051	A1	20010322	DE 199041051	A	19990828	200124
BR 200007051	A	20010731	BR 20007051	A	20000823	200146
			WO 2000DE2879	A	20000823	
EP 1127269	A1	20010829	EP 2000965782	A	20000823	200150
			WO 2000DE2879	A	20000823	
KR 2001083926	A	20010903	KR 2001705274	A	20010427	200217
JP 2003508750	W	20030304	WO 2000DE2879	A	20000823	200319
			JP 2001520094	A	20000823	
DE 19941051	C2	20031023	DE 199041051	A	19990828	200370
US 6767442	B1	20040727	WO 2000DE2879	A	20000823	200449
			US 2001830825	A	20010730	

Priority Applications (No Type Date): DE 199041051 A 19990828

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 200116588	A1	G	23	G01N-027/419	
Designated States (National): BR JP KR US					
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
DE 19941051	A1			G01N-027/407	
BR 200007051	A			G01N-027/419	Based on patent WO 200116588
EP 1127269	A1	G		G01N-027/419	Based on patent WO 200116588
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE					
KR 2001083926	A			G01N-027/403	
JP 2003508750	W		18	G01N-027/419	Based on patent WO 200116588
DE 19941051	C2			G01N-027/407	
US 6767442	B1			G01N-027/409	Based on patent WO 200116588

Abstract (Basic): WO 200116588 A1

NOVELTY - A separating wall (12) based on a ceramic paste applied to a neighboring solid electrolyte film is arranged between the measuring gas chamber (13) and the reference gas channel (15).

DETAILED DESCRIPTION - Sensor element comprises a pump cell that pumps oxygen into or out of a measuring gas chamber, and a concentration cell having a reference electrode arranged in a reference gas channel and interacting with a measuring electrode (22). The measuring gas chamber and the reference gas channel are located in the same plane. The reference gas channel provides the contact to the

reference gas atmosphere. A separating wall based on a ceramic paste applied to a neighboring solid electrolyte film is arranged between the measuring gas chamber and the reference gas channel.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for a process for producing a sensor element comprising applying a solid electrolyte layer (11b) of a pasty ceramic material on a solid electrolyte film (11a) by screen printing.

USE - For determining the oxygen concentration in I.C. engine exhaust gases.

ADVANTAGE - The element has a simple construction.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a cross-section through the sensor element.

solid electrolyte film (11a)

solid electrolyte layer (11b)

separating wall (12)

measuring gas chamber (13)

reference gas channel (15)

measuring electrode (22)

pp; 23 DwgNo 1/6

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - MECHANICAL ENGINEERING - Preferred Features: The measuring electrode is circular and is formed in the measuring gas chamber. The separating wall forms a circular section.

Title Terms: SENSE; ELEMENT; DETERMINE; OXYGEN; CONCENTRATE; INTERNAL; COMBUST; ENGINE; EXHAUST; GAS; SEPARATE; WALL; BASED; CERAMIC; PASTE; ARRANGE; MEASURE; GAS; CHAMBER; REFERENCE; GAS; CHANNEL

Derwent Class: E36; J04; S02; S03

International Patent Class (Main): G01N-027/403; G01N-027/407; G01N-027/409; G01N-027/419

International Patent Class (Additional): G01N-027/41

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): E11-Q03; E31-D02; J04-C04

Manual Codes (EPI/S-X): S02-J01A; S03-E03; S03-E03E; S03-E14P1

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C108 C550 C810 M411 M424 M740 M750 M904 M905 M910 N102 R01779-K
R01779-A

Derwent Registry Numbers: 1779-U

Specific Compound Numbers: R01779-K; R01779-A

Key Word Indexing Terms:

01 217-0-0-0-CL, DET

?



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

10 DE 199 41 051 A 1

51 Int. Cl. 7:
G 01 N 27/407

21 Aktenzeichen: 199 41 051.8
22 Anmeldetag: 28. 8. 1999
43 Offenlegungstag: 22. 3. 2001

DE 199 41 051 A 1

71 Anmelder:
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

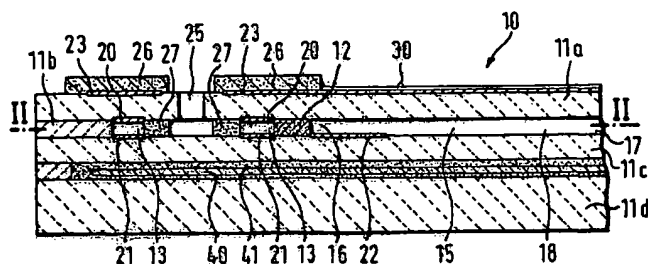
72 Erfinder:
Scheer, Heiner, 89180 Berghülen, DE; Jauernig,
Udo, Yokohama, JP; Renz, Hans-Joerg, 70771
Leinfelden-Echterdingen, DE; Diehl, Lothar, Dr.,
70499 Stuttgart, DE; Lindauer, Dieter, 75417
Mühlacker, DE; Karle, Juergen, 71277 Rutesheim,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Sensorelement zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen und Verfahren zur Herstellung desselben

57 Es wird ein Sensorelement zur Bestimmung der Konzentration von Gaskomponenten in Gasgemischen vorgeschlagen, insbesondere zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Abgasen von Verbrennungsmotoren. Es beinhaltet eine Pumpzelle, die Sauerstoff in einen Meßgasraum hinein oder heraus pumpt, sowie eine Konzentrationszelle mit einer in einem Referenzgaskanal angeordneten Referenzelektrode und einer Meßelektrode. Der Meßgasraum und der Referenzgaskanal befinden sich in derselben Schichtebene des Sensorelements und sind durch eine Trennwand voneinander getrennt, die durch Auftragen einer keramischen Paste auf eine benachbarte Festelektrolytfolie hergestellt wird.



DE 199 41 051 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Sensorelement zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen und ein Verfahren zu dessen Herstellung nach dem Oberbegriff der unabhängigen Ansprüche.

Stand der Technik

Eine heute üblicherweise zur Regelung des Luft-/Kraftstoffverhältnisses von Verbrennungsgemischen für Kraftfahrzeugmotoren eingesetzte Sauerstoffsonde, auch als Breitband-Lambdasonde bezeichnet, basiert auf dem Zusammenspiel einer elektrochemischen Pumpzelle und einer Konzentrationszelle. Mit Hilfe der Elektroden der Pumpzelle wird aus einem Meßgasraum des Sensors Sauerstoff in den Abgasstrom gepumpt oder vom Abgasstrom in den Meßgasraum. Dazu ist eine der Pumpelektroden im Meßgasraum und eine auf der dem Abgasstrom ausgesetzten Außenfläche des Sensorelements aufgebracht. Die Elektroden der Konzentrationszelle sind so angeordnet, daß eine sich ebenfalls im Meßgasraum befindet, die andere dagegen in einem üblicherweise mit Luft gefüllten Referenzgaskanal. Diese Anordnung ermöglicht den direkten Vergleich des Sauerstoffpotentials der Meßelektrode im Meßgasraum mit dem Referenz-Sauerstoffpotential der Referenzelektrode in Form einer an der Konzentrationszelle anliegenden, meßbaren Spannung. Meßtechnisch wird die an die Elektroden der Pumpzelle anzulegende Pumpspannung so gewählt, daß an der Konzentrationszelle ein vorbestimmter Spannungswert eingehalten wird. Als ein der Sauerstoffkonzentration proportionales Meßsignal wird der zwischen den Elektroden der Pumpzelle fließende Pumpstrom herangezogen.

Üblicherweise sind Meßgasraum und Referenzgaskanal in unterschiedlichen Ebenen des Sensorelements angeordnet, so daß sich der Referenzgaskanal unterhalb des Meßgasraums befindet. Dies erfordert jedoch mindestens eine zusätzliche Festelektrolytschicht, die den Referenzgaskanal beinhaltet. In der DE OS 196 47 144 A1 wird zumindest als Variante ein Element zur Erfassung des Luft-/Kraftstoffverhältnisses beschrieben, bei dem der Referenzgaskanal in derselben Schichtebene wie der Meßgasraum angeordnet ist. Für eine solche Schicht ist erfahrungsgemäß jedoch bedingt durch Stanzprozesse während der Herstellung eine Mindestschichtdicke vorgegeben. Darüber hinaus ergeben sich durch die veränderte Anordnung der Gasräume Probleme meßtechnischer Art, da bei einer derartigen Anordnung der Innenwiderstand der Konzentrationszelle stark ansteigt und es zu einer einseitigen Belastung der Meß- und Referenzelektrode kommt.

Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Sensorelement und das erfindungsgemäße Verfahren mit den jeweils kennzeichnenden Merkmalen der Ansprüche 1 und 19 haben den Vorteil, daß die Schicht, die sowohl Meßgasraum als auch Referenzgaskanal beinhaltet, in ihrer Schichtdicke variabel gestaltet werden kann. Es kann vor allem eine Schicht sehr geringer Schichtdicke bzw. eine Schicht mit sehr filigranen Begrenzungen der darin enthaltenen Gasräume, sowie mit nicht mit den Begrenzungen zusammenhängenden Stützelementen erzielt werden.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des in den unabhängigen Ansprüchen angegebenen Sensorelements möglich. So bewirkt die Anpassung der Trennwand zwischen Meßgasraum und Referenzgaskanal an die

2

Geometrie der im Meßgasraum angeordneten Meßelektrode, daß zwischen Meßgasraum und Referenzgaskanal nur eine kurze räumliche Distanz existiert und damit eine Verringerung des Innenwiderstandes der Konzentrationszelle des Sensorelements. Es ist weiterhin besonders vorteilhaft, die im Referenzgaskanal angeordnete Referenzelektrode so auszuführen, daß sie zum einen sich der Geometrie der Trennwand zwischen Meßgasraum und Referenzgaskanal anpaßt, zum anderen, daß sie ihre Oberfläche zur Trennwand hin möglichst groß wird. Dies ermöglicht eine gleichmäßige Beanspruchung der gesamten Elektrodenoberfläche und verringert den elektrischen Widerstand der aus Meßelektrode und Referenzelektrode bestehenden Konzentrationszelle. Dies wird besonders vorteilhaft erreicht, wenn die Meßelektrode kreisförmig ist und die Referenzelektrode um den ebenfalls kreisförmigen Meßgasraum herumgeführt wird. Darüber hinaus zeigt der Innenwiderstand der Konzentrationszelle dieses Sensorelements eine gut auszuwertende Temperaturabhängigkeit, die sich zur Temperaturregelung des Sensorelements heranziehen läßt.

Vorteilhaft ist gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel die Zusammenfassung der üblicherweise getrennt im Meßgasraum angeordneten Meß- und Pumpelektroden zu einer Elektrode. Dies ermöglicht die Einsparung einer Schichtebene und vereinfacht den Sensoraufbau weiter.

Besonders vorteilhaft ist es, durch eine entsprechende Gestaltung des Schichtaufbaus des Sensorelements den im Sensorelement vorgesehenen Widerstandsheizser so in das Sensorelement einzuarbeiten, daß der Widerstandsheizser von beiden Großflächen des Sensorelements gleich weit entfernt ist. Dies führt zu geringeren mechanischen Spannungen während des Aufheizvorgangs und des Betriebs, vor allem an den heizerseitigen Kanten des Sensorelements.

Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen Fig. 1 einen Querschnitt durch die Großfläche des erfindungsgemäßen Sensorelements, Fig. 2 einen Längsschnitt durch das Sensorelement gemäß der Linie II-II in Fig. 1, Fig. 3 und 4 Längsschnitte durch das Sensorelement gemäß einem dritten und vierten Ausführungsbeispiel und Fig. 5 und 6 einen Querschnitt durch die Großfläche des Sensorelements gemäß zwei weiteren Ausführungsbeispielen.

Ausführungsbeispiele

Fig. 1 und 2 zeigt einen prinzipiellen Aufbau einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Mit 10 ist ein planares Sensorelement eines elektrochemischen Gassensors bezeichnet, das beispielsweise eine Mehrzahl von sauerstoffionenleitenden Festelektrolytschichten 11a, 11b, 11c und 11d aufweist. Die Festelektrolytschichten 11a, 11c und 11d werden dabei als keramische Folien ausgeführt und bilden einen planaren keramischen Körper. Sie bestehen aus einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolytmaterial, wie beispielsweise mit Y_2O_3 stabilisiertem oder teilstabilisiertem ZrO_2 .

Die Festelektrolytschicht 11b wird dagegen mittels Siebdruck eines pastösen keramischen Materials beispielsweise auf der Festelektrolytschicht 11a erzeugt. Als keramische Komponente des pastösen Materials wird dabei bevorzugt dasselbe Festelektrolytmaterial verwendet, aus dem auch die Festelektrolytschichten 11a, 11c und 11d bestehen.

Die integrierte Form des planaren keramischen Körpers des Sensorelements 10 wird durch Zusammenlaminiern der

mit der Festelektrolytschicht 11b und mit Funktionsschichten bedruckten keramischen Folien und anschließend dem Sintern der laminierten Struktur in an sich bekannter Weise hergestellt.

Das Sensorelement 10 beinhaltet zwei Gasräume, einen Meßgasraum 13 und einen Referenzgaskanal 15. Diese sind in derselben Schichtebene, beispielsweise 11b, angeordnet und durch eine Trennwand 12 gasdicht voneinander getrennt. Der Referenzgaskanal 15 steht durch einen Gaseinlaß 17, der an einem Ende aus dem planaren Körper des Sensorelements 10 herausführt, in Kontakt mit einer Referenzgasatmosphäre. Er weist ein meßgasraumseitiges Ende 16 und ein gaseinlaßseitiges Ende 18 auf. In der Mitte des Referenzgaskanals 15 sind entlang einer Längsachse des Sensorelements Stützelemente 28 integriert. Diese gestatten eine breite Ausführung des Referenzgaskanals, ohne daß das Sensorelement an Stabilität verliert. Alternativ kann der Referenzgaskanal auch zumindest teilweise mit einem porösen keramischen Material ausgefüllt werden.

Der Meßgasraum 13 ist beispielsweise kreisringförmig ausgeführt und steht über eine Öffnung 25 mit der Gasgemischatmosphäre in Verbindung. Die Öffnung 25 ist in der Festelektrolytschicht 11a senkrecht zur Oberfläche des Sensorelements 10 angebracht.

Auf der dem Meßgas unmittelbar zugewandten Großfläche des Sensorelements 10 ist auf der Festelektrolytschicht 11a eine äußere Pumpelektrode 23 angeordnet, die mit einer porösen Schutzschicht 26 bedeckt sein kann und die kreisringförmig um die Öffnung 25 herum angeordnet sein kann. Auf der dem Meßgasraum zugewandten Seite der Festelektrolytschicht 11a befindet sich die dazugehörige innere Pumpelektrode 20, die angepaßt an die kreisringförmige Geometrie des Meßgasraums 13 ebenfalls kreisringförmig ausgeführt ist. Beide Pumpelektroden bilden zusammen eine Pumpzelle.

Gegenüber der inneren Pumpelektrode 20 befindet sich im Meßgasraum 13 eine Meßelektrode 21. Auch diese ist beispielsweise kreisringförmig ausgeführt. Die dazugehörige Referenzelektrode 22 ist im Referenzgaskanal 15 angeordnet. Sie kann dabei auf der Seite des Referenzgaskanals 15 ausgebildet sein, die in Richtung der der Gasgemischatmosphäre ausgesetzten Großfläche des Sensorelements weist, oder auch an der Seite des Referenzgaskanals 15, die entgegengesetzt zu der der Gasgemischatmosphäre ausgesetzten Großfläche des Sensorelements liegt. Meß- und Referenzelektrode 21, 22 bilden zusammen eine Nernst- bzw. Konzentrationszelle.

Innerhalb des Meßgasraums 13 ist in Diffusionsrichtung des Meßgases der inneren Pumpelektrode 20 und der Meßelektrode 21 eine poröse Diffusionsbarriere 27 vorgelagert. Die poröse Diffusionsbarriere 27 bildet einen Diffusionswiderstand bezüglich des zu den Elektroden 20, 21 diffundierenden Gases aus. Im Falle eines mit einem porösen keramischen Materials gefüllten Referenzgaskanals 15 besteht die Diffusionsbarriere 27 und die Füllung des Referenzgaskanals 15 beispielsweise aus dem gleichen Material, um eine rationelle Herstellung in einem Prozeßschritt zu ermöglichen.

Die äußere Pumpelektrode 23 wird durch eine Leiterbahn 30 kontaktiert, die auf der Oberfläche der Festelektrolytschicht 11a aufgebracht ist. Die Kontaktierung der Meßelektrode 21 und der Referenzelektrode 22 erfolgt über die Leiterbahnen 31, 32, die zwischen den Festelektrolytschichten 11b und 11c geführt und über nicht dargestellte Durchkontaktierungen mit der Großfläche des Sensorelements verbunden sind. Alle Leiterbahnen sind durch die Isolierungen 35, die beispielsweise aus Al_2O_3 bestehen können, gegenüber den Festelektrolytschichten isoliert.

Um zu gewährleisten, daß an den Elektroden eine Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Meßgas-komponenten erfolgt, bestehen alle verwendeten Elektroden aus einem katalytisch aktiven Material, wie beispielsweise Platin, wobei das Elektrodenmaterial für alle Elektroden in an sich bekannter Weise als Cermet eingesetzt wird, um mit den keramischen Folien zu versintern.

Des weiteren ist ein Widerstandsheizter 40 zwischen den Festelektrolytschichten 11c und 11d angeordnet und in eine elektrische Isolation 41, beispielsweise aus Al_2O_3 , eingebettet. Mittels des Widerstandsheizers 40 wird das Sensorelement 10 auf die entsprechende Betriebstemperatur von beispielsweise 750°C erhitzt.

Die innere und die äußere Pumpelektrode 20, 23 bilden zusammen eine Pumpzelle. Diese bewirkt einen Sauerstofftransport aus dem Meßgasraum 13 hinaus bzw. hinein. Die Meßelektrode 21 und die Referenzelektrode 22 sind als Konzentrationszelle zusammengeschaltet. Diese ermöglicht einen direkten Vergleich des von der Sauerstoffkonzentration im Meßgasraum 13 abhängigen Sauerstoffpotentials der Meßelektrode 21 mit dem konstanten Sauerstoffpotential der Referenzelektrode 22 in Form einer meßbaren elektrischen Spannung. Die Höhe der an die Pumpzelle anzulegenden Pumpspannung wird so gewählt, daß sich an der Konzentrationszelle eine konstante Spannung beispielsweise von 450 mV einstellt. Als ein der Sauerstoffkonzentration im Abgas proportionales Meßsignal wird der zwischen den Elektroden der Pumpzelle fließende Pumpstrom herangezogen.

Problematisch an dieser Gesamtanordnung ist, wie schon eingangs erwähnt, daß durch die parallele Anordnung der Gasräume der Innenwiderstand der Konzentrationszelle stark ansteigt. Dies ist durch die größere Strecke bedingt, die die Ladungsträger innerhalb des Festelektrolyten zurücklegen müssen. Aus diesem Grund werden Meß- und Referenzelektrode 21, 22 räumlich so nahe wie möglich zueinander angeordnet. Dies wird vor allem durch das bei der Herstellung des Sensorelements angewandte Siebdruckverfahren ermöglicht, da so die Trennwand 12 sehr dünn gestaltet werden kann. Die relativ kurze räumliche Distanz beider Elektroden zueinander führt zu einem Innenwiderstand der Konzentrationszelle, der im Vergleich zu herkömmlichen Sensoren nur leicht erhöht ist und zur Temperaturregelung des Sensorelements herangezogen werden kann.

Ein weiteres Problem stellt die stark einseitige Belastung der Meß- und Referenzelektrode im Vergleich zu Sensoren herkömmlichen Typs mit übereinander angeordneten Gasräumen dar. Da die Ladungsträger innerhalb des Festelektrolyten den kürzesten Weg zwischen beiden Elektroden bevorzugen, sind die der jeweils anderen Elektrode zugewandten Kompartimente von Meß- und Referenzelektrode 21, 22 am stärksten belastet. Dieser Tatsache wurde durch die Anpassung der Geometrie des Referenzgaskanals 15 und der Referenzelektrode 22 besonders Rechnung getragen. So wird die Referenzelektrode 22 derart ausgestaltet, daß ihre Oberfläche ihre maximale Ausdehnung am meßgasraumseitigen Ende des Referenzkanals 15 erreicht, so daß sich der Schwerpunkt der Elektrodenoberfläche möglichst nahe an den Mittelpunkt der Meßelektrode 21 verlagert.

In Fig. 3 ist ein zweites Ausführungsbeispiel dargestellt. In diesem wird der Referenzgaskanal 15 um den Meßgasraum 13 herumgeführt, desgleichen auch die Referenzelektrode 22. Beide bilden so einen Kreisringabschnitt. Dies führt zu einer Vergrößerung der meßgasraumseitigen Kompartimente der Referenzelektrode 22 und damit zu einer Entlastung der Elektrode.

Die Referenzelektrode benötigt zwar im Gleichstrombetrieb, der der Steuerung der Pumpspannung dient, einen di-

rekten Kontakt mit der Referenzgasatmosphäre. Die Temperaturregelung des Sensorelements, die auf einer Bestimmung des Innenwiderstandes der Nernstzelle beruht, kann jedoch auch mittels einer Wechselspannung erfolgen. Dabei ist der Kontakt mit der Referenzgasatmosphäre nicht nötig. Es genügt also, wenn nur ein Teil der Oberfläche der Referenzelektrode direkt der Referenzgasatmosphäre ausgesetzt ist. Dies ermöglicht, wie in Fig. 4 dargestellt, eine Vereinfachung des in Fig. 3 dargestellten Sensoraufbaus. Zwar wird die Referenzelektrode 22 weiterhin in einem Kreisringabschnitt um den Meßgasraum 13 herumgeführt, der Referenzgaskanal 15 jedoch nicht.

Auch die Meßelektrode 21 ist in ihrer räumlichen Ausdehnung nicht an die Größe des Meßgasraums 13 gebunden. Fig. 5 zeigt einen Sensoraufbau, der eine Meßelektrode 21 beinhaltet, die in ihrer Ausdehnung über den Meßgasraum 13 hinausgeht und so den Innenwiderstand der Nernstzelle zusätzlich verringert. Zusätzlich sind zwei Referenzelektroden 22, 24 vorgesehen.

Eine weiteres Ausführungsbeispiel ist in Fig. 6 dargestellt. Es ist möglich, die innere Pumpelektrode 20 und die Meßelektrode 21 zu einer Meßelektrode 21a zusammenzufassen. Wird diese Meßelektrode 21a wie auch die Referenzelektrode 22 auf der den Gasräumen zugewandten Seite der Festelektrolytschicht 11a angeordnet, so kann auf den Einbau der Festelektrolytschicht 11c verzichtet werden und der Sensoraufbau vereinfacht sich weiter. Es ist dann möglich, durch die Wahl einer entsprechend dicken Festelektrolytschicht 11d das Heizelement 40 so in das Sensorelement zu integrieren, daß es zu beiden Großflächen des Sensorelements den gleichen Abstand hat und somit symmetrisch angeordnet ist. Dies bewirkt eine starke Verringerung der während des Aufheizprozesses auftretenden mechanischen Spannungen, vor allem an den Kanten des Sensorelements.

Das erfindungsgemäße Sensorelement und das Verfahren zu seiner Herstellung sind nicht auf die aufgeführten konkreten Ausgestaltungsmöglichkeiten beschränkt, sondern es sind weitere Ausführungsformen denkbar, die eine oder mehrere mittels eines Druckvorgangs hergestellte Festelektrolytschichten beinhalten.

Patentansprüche

1. Sensorelement zur Bestimmung der Konzentration von Gaskomponenten in Gasgemischen, insbesondere zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Abgasen von Verbrennungsmotoren, mit mindestens einer Pumpzelle, die Sauerstoff in einen Meßgasraum hinein oder heraus pumpt, sowie mit mindestens einer Konzentrationszelle, die mindestens eine im wesentlichen in einem Referenzgaskanal angeordnete Referenzelektrode aufweist, die mit einer Meßelektrode zusammenwirkt, wobei sich der Meßgasraum und der Referenzgaskanal im wesentlichen in derselben Schichtebene befinden und wobei der Referenzgaskanal den Kontakt zu einer Referenzgasatmosphäre ermöglicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen dem Meßgasraum (13) und dem Referenzgaskanal (15) eine Trennwand (12) auf Basis einer auf einer benachbarten Festelektrolytfolie aufgetragenen keramischen Paste angeordnet ist.
2. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Geometrie der Trennwand (12) weitgehend der referenzgasseitigen Begrenzung der im Meßgasraum (13) angeordneten Meßelektrode (21) angepaßt ist.
3. Sensorelement nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (21) kreisringförmig und weitgehend im Meßgasraum (13) ausgebildet

ist und daß die Trennwand (12) einen Kreisringabschnitt bildet.

4. Sensorelement nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Referenzelektrode (22) eine meßgasraumseitige Begrenzung aufweist, die weitgehend an den Verlauf der referenzgasseitigen Begrenzung der Trennwand (12) angepaßt ist.

5. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Oberfläche der Referenzelektrode (22) vom meßgasraumseitigen Ende (16) des Referenzgaskanals (15) in Richtung des gaseinlaßseitigen Endes (18) des Referenzgaskanals hin in ihrer Ausdehnung derart verjüngt, daß der Schwerpunkt der Elektrodenoberfläche dem Mittelpunkt der Meßelektrode (21) möglichst nahe kommt.

6. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Teil des Referenzgaskanals (15) und/oder der Referenzelektrode (22) zumindest teilweise um den Meßgasraum (13) herumgeführt ist.

7. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Meßgasraum (13) der Meßelektrode (21) gegenüber eine innere Pumpelektrode (20) der Pumpzelle angeordnet ist.

8. Sensorelement nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die im Meßgasraum (13) angeordnete Meßelektrode (21) gleichzeitig eine innere Pumpelektrode (20) der Pumpzelle bildet.

9. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßgasraum (13) mindestens eine Öffnung (25) an der dem Gasgemisch zugewandten Großfläche des Sensorelements im wesentlichen senkrecht zu dessen Oberfläche aufweist, die den Zutritt des Gasgemisches in den Meßgasraum (13) ermöglicht.

10. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßgasraum (13) kreisförmig ausgeführt ist und der Mittelpunkt des Kreises auf der Mittelachse der Öffnung (25) liegt.

11. Sensorelement nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (21) und die innere Pumpelektrode (20) kreisringförmig ausgeführt sind und daß in Diffusionsrichtung des Gasgemisches eine ebenfalls kreisringförmige Diffusionsbarriere (27) vorgelagert ist.

12. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Referenzelektrode (22) an der Seite des Referenzgaskanals (15) angeordnet ist, die in Richtung der der Gasgemischatmosphäre ausgesetzten Großfläche des Sensorelements weist.

13. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwei sich gegenüberliegende Referenzelektroden (22, 24) im Referenzgaskanal (15) angeordnet sind.

14. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (21) teilweise außerhalb des Meßgasraums (13) angeordnet ist.

15. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Referenzelektroden (22, 24) teilweise außerhalb des Referenzgaskanals (15) angeordnet

net ist.

16. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Referenzgaskanal (15) zumindest teilweise mit einem porösen keramischen Material ausgefüllt ist, das vorzugsweise dem der Diffusionsbarriere (27) entspricht.

17. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste, der Gasgemischatmosphäre ausgesetzte Festelektrolytfolie (11a) und eine den Meß- und den Referenzgaskanal enthaltende Festelektrolytschicht (11b) vorgesehen ist und daß die Festelektrolytschicht (11b) direkt auf der Festelektrolytfolie (11a) aufgebracht ist.

18. Sensorelement nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Festelektrolytschicht (11b) mit einer zweiten Festelektrolytfolie (11c) verbunden ist und diese mit einer weiteren Festelektrolytfolie (11d), und daß zwischen der zweiten und der weiteren Festelektrolytfolie ein Heizelement (40) eingearbeitet ist, und daß die Schichtstärke der weiteren Festelektrolytfolie (11d) so bemessen ist, daß das Heizelement (40) zu beiden Großflächen des Sensorelements (10) im wesentlichen den gleichen Abstand aufweist.

19. Verfahren zur Herstellung eines Sensorelements nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß auf einer Festelektrolytfolie (11a) eine Festelektrolytschicht (11b) mittels Siebdruck eines pastösen keramischen Materials aufgebracht wird, wobei die Festelektrolytschicht (11b) den Meßgasraum (13) und den Referenzgaskanal (15) beinhaltet.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Festelektrolytschicht (11b) eine Begrenzung für den Meßgasraum (13) und den Referenzgaskanal (15) erzeugt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Festelektrolytschicht (11b) mindestens ein Stützelement (28) im Referenzgaskanal (15) erzeugt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das pastöse keramische Material denselben Festelektrolyten enthält wie die Festelektrolytfolie (11a).

23. Verfahren nach Anspruch 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sich an den Druckvorgang eine Temperaturbehandlung anschließt, durch die das pastöse keramische Material in eine keramische Form überführt wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

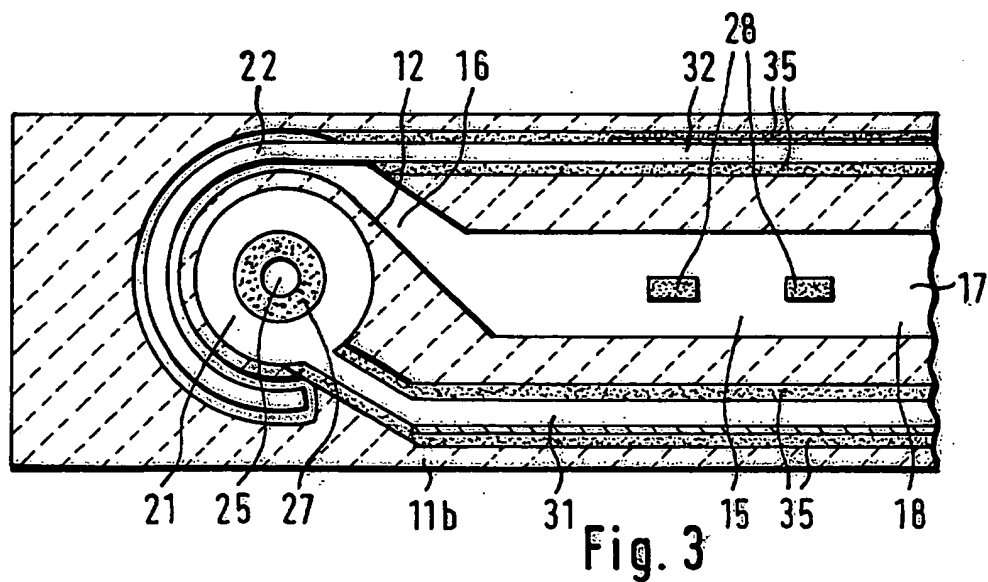
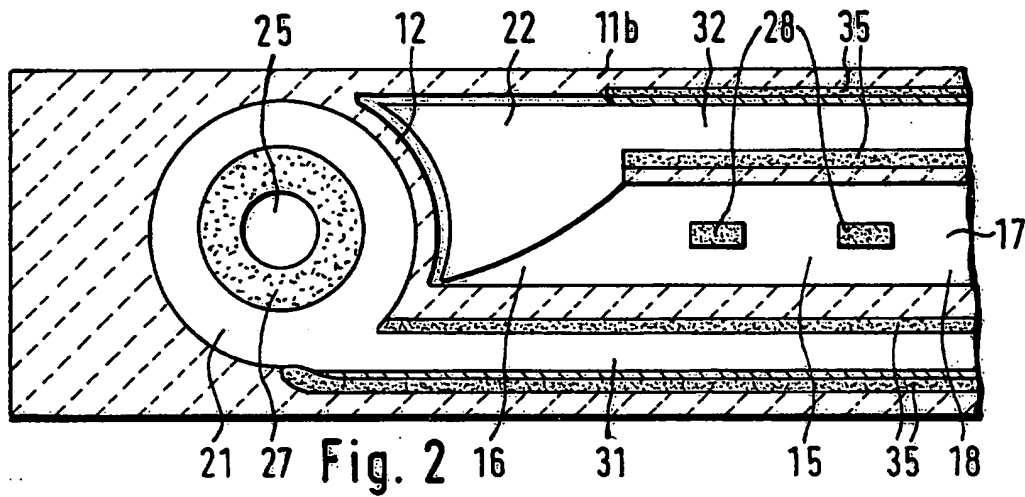
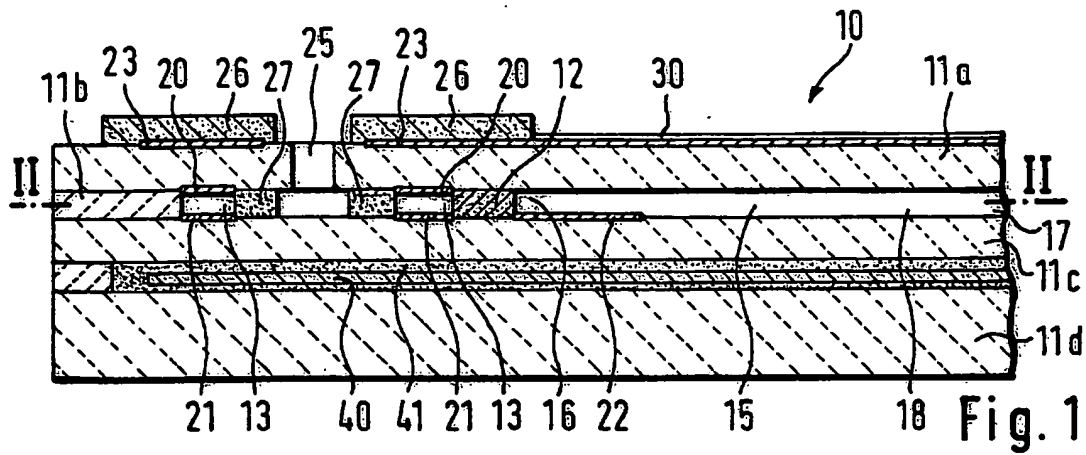
50

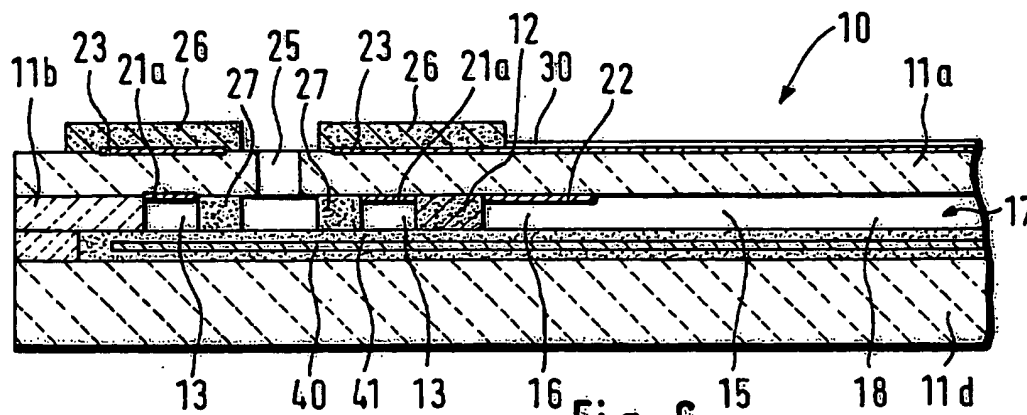
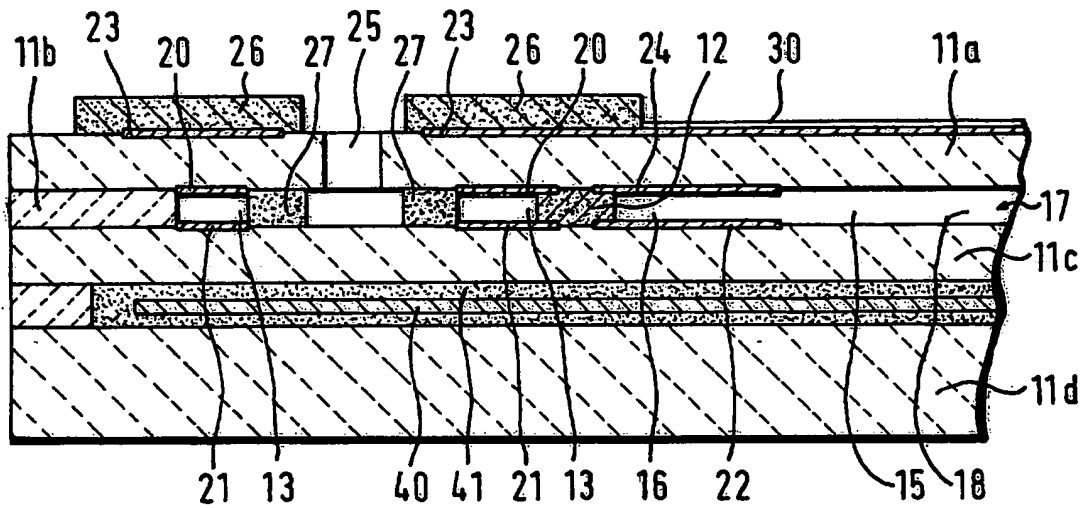
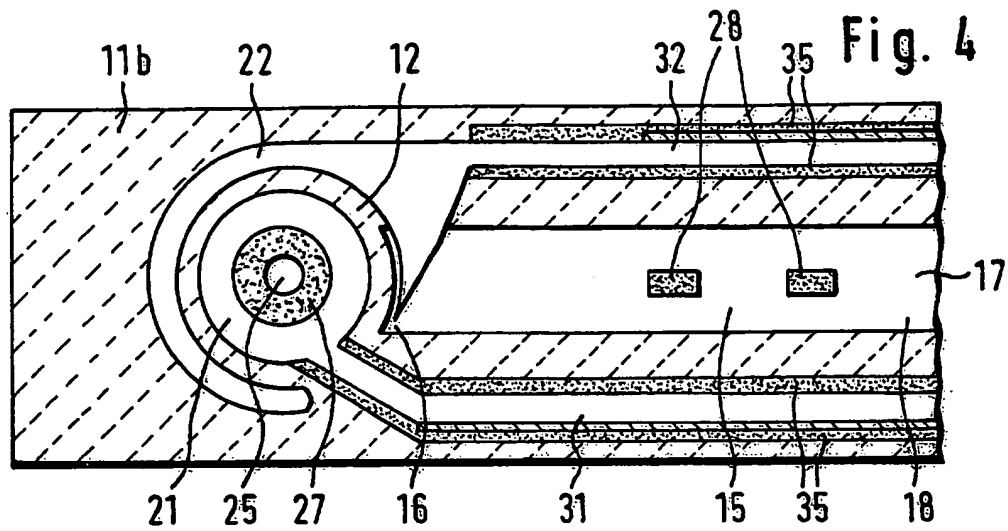
55

60

65

- Leerseite -







DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift
DE 199 41 051 A 1

51 Int. Cl. 7:
G 01 N 27/407

21 Aktenzeichen: 199 41 051.8
22 Anmeldetag: 28. 8. 1999
43 Offenlegungstag: 22. 3. 2001

DE 199 41 051 A 1

71 Anmelder:
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

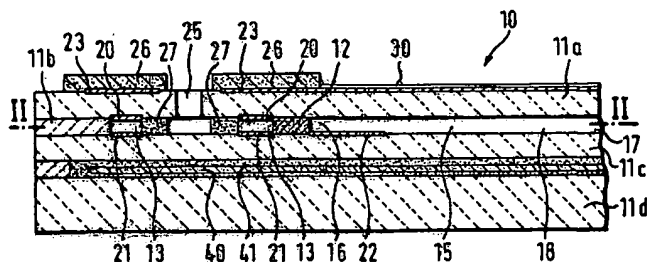
72 Erfinder:
Scheer, Heiner, 89180 Berghülen, DE; Jauernig,
Udo, Yokohama, JP; Renz, Hans-Joerg, 70771
Leinfelden-Echterdingen, DE; Diehl, Lothar, Dr.,
70499 Stuttgart, DE; Lindauer, Dieter, 75417
Mühlacker, DE; Karle, Juergen, 71277 Rutesheim,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Sensorelement zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen und Verfahren zur Herstellung desselben

57 Es wird ein Sensorelement zur Bestimmung der Konzentration von Gaskomponenten in Gasgemischen vorgeschlagen, insbesondere zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Abgasen von Verbrennungsmotoren. Es beinhaltet eine Pumpzelle, die Sauerstoff in einen Meßgasraum hinein oder heraus pumpt, sowie eine Konzentrationszelle mit einer in einem Referenzgaskanal angeordneten Referenzelektrode und einer Meßelektrode. Der Meßgasraum und der Referenzgaskanal befinden sich in derselben Schichtebene des Sensorelements und sind durch eine Trennwand voneinander getrennt, die durch Auftragen einer keramischen Paste auf eine benachbarte Festelektrolytfolie hergestellt wird.



DE 199 41 051 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Sensorelement zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen und ein Verfahren zu dessen Herstellung nach dem Oberbegriff der unabhängigen Ansprüche.

Stand der Technik

Eine heute üblicherweise zur Regelung des Luft-/Kraftstoffverhältnisses von Verbrennungsgemischen für Kraftfahrzeugmotoren eingesetzte Sauerstoffsonde, auch als Breitband-Lambdasonde bezeichnet, basiert auf dem Zusammenspiel einer elektrochemischen Pumpzelle und einer Konzentrationszelle. Mit Hilfe der Elektroden der Pumpzelle wird aus einem Meßgasraum des Sensors Sauerstoff in den Abgasstrom gepumpt oder vom Abgasstrom in den Meßgasraum. Dazu ist eine der Pumpelektroden im Meßgasraum und eine auf der dem Abgasstrom ausgesetzten Außenfläche des Sensorelements aufgebracht. Die Elektroden der Konzentrationszelle sind so angeordnet, daß eine sich ebenfalls im Meßgasraum befindet, die andere dagegen in einem üblicherweise mit Luft gefüllten Referenzgaskanal. Diese Anordnung ermöglicht den direkten Vergleich des Sauerstoffpotentials der Meßelektrode im Meßgasraum mit dem Referenz-Sauerstoffpotential der Referenzelektrode in Form einer an der Konzentrationszelle anliegenden, meßbaren Spannung. Meßtechnisch wird die an die Elektroden der Pumpzelle anzulegende Pumpspannung so gewählt, daß an der Konzentrationszelle ein vorbestimmter Spannungswert eingehalten wird. Als ein der Sauerstoffkonzentration proportionales Meßsignal wird der zwischen den Elektroden der Pumpzelle fließende Pumpstrom herangezogen.

Üblicherweise sind Meßgasraum und Referenzgaskanal in unterschiedlichen Ebenen des Sensorelements angeordnet, so daß sich der Referenzgaskanal unterhalb des Meßgasraums befindet. Dies erfordert jedoch mindestens eine zusätzliche Festelektrolytschicht, die den Referenzgaskanal beinhaltet. In der DE OS 196 47 144 A1 wird zumindest als Variante ein Element zur Erfassung des Luft-/Kraftstoffverhältnisses beschrieben, bei dem der Referenzgaskanal in derselben Schichtebene wie der Meßgasraum angeordnet ist. Für eine solche Schicht ist erfahrungsgemäß jedoch bedingt durch Stanzprozesse während der Herstellung eine Mindestschichtdicke vorgegeben. Darüber hinaus ergeben sich durch die veränderte Anordnung der Gasräume Probleme meßtechnischer Art, da bei einer derartigen Anordnung der Innenwiderstand der Konzentrationszelle stark ansteigt und es zu einer einseitigen Belastung der Meß- und Referenzelektrode kommt.

Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Sensorelement und das erfindungsgemäße Verfahren mit den jeweils kennzeichnenden Merkmalen der Ansprüche 1 und 19 haben den Vorteil, daß die Schicht, die sowohl Meßgasraum als auch Referenzgaskanal beinhaltet, in ihrer Schichtdicke variabel gestaltet werden kann. Es kann vor allem eine Schicht sehr geringer Schichtdicke bzw. eine Schicht mit sehr filigranen Begrenzungen der darin enthaltenen Gasräume, sowie mit nicht mit den Begrenzungen zusammenhängenden Stützelementen erzielt werden.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des in den unabhängigen Ansprüchen angegebenen Sensorelements möglich. So bewirkt die Anpassung der Trennwand zwischen Meßgasraum und Referenzgaskanal an die

Geometrie der im Meßgasraum angeordneten Meßelektrode, daß zwischen Meßgasraum und Referenzgaskanal nur eine kurze räumliche Distanz existiert und damit eine Verringerung des Innenwiderstandes der Konzentrationszelle des Sensorelements. Es ist weiterhin besonders vorteilhaft, die im Referenzgaskanal angeordnete Referenzelektrode so auszuführen, daß sie zum einen sich der Geometrie der Trennwand zwischen Meßgasraum und Referenzgaskanal anpaßt, zum anderen, daß sie ihre Oberfläche zur Trennwand hin möglichst groß wird. Dies ermöglicht eine gleichmäßige Beanspruchung der gesamten Elektrodenoberfläche und verringert den elektrischen Widerstand der aus Meßelektrode und Referenzelektrode bestehenden Konzentrationszelle. Dies wird besonders vorteilhaft erreicht, wenn die Meßelektrode kreisförmig ist und die Referenzelektrode um den ebenfalls kreisförmigen Meßgasraum herumgeführt wird. Darüber hinaus zeigt der Innenwiderstand der Konzentrationszelle dieses Sensorelements eine gut auszuwertende Temperaturabhängigkeit, die sich zur Temperaturregelung des Sensorelements heranziehen läßt.

Vorteilhaft ist gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel die Zusammenfassung der üblicherweise getrennt im Meßgasraum angeordneten Meß- und Pumpelektroden zu einer Elektrode. Dies ermöglicht die Einsparung einer Schichtebene und vereinfacht den Sensoraufbau weiter.

Besonders vorteilhaft ist es, durch eine entsprechende Gestaltung des Schichtaufbaus des Sensorelements den im Sensorelement vorgesehenen Widerstandsheizser so in das Sensorelement einzuarbeiten, daß der Widerstandsheizser von beiden Großflächen des Sensorelements gleich weit entfernt ist. Dies führt zu geringeren mechanischen Spannungen während des Aufheizvorgangs und des Betriebs, vor allem an den heizerseitigen Kanten des Sensorelements.

Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen Fig. 1 einen Querschnitt durch die Großfläche des erfindungsgemäßen Sensorelements, Fig. 2 einen Längsschnitt durch das Sensorelement gemäß der Linie II-II in Fig. 1, Fig. 3 und 4 Längsschnitte durch das Sensorelement gemäß einem dritten und vierten Ausführungsbeispiel und Fig. 5 und 6 einen Querschnitt durch die Großfläche des Sensorelements gemäß zwei weiteren Ausführungsbeispielen.

Ausführungsbeispiele

Fig. 1 und 2 zeigt einen prinzipiellen Aufbau einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Mit 10 ist ein planares Sensorelement eines elektrochemischen Gassensors bezeichnet, das beispielsweise eine Mehrzahl von sauerstoffionenleitenden Festelektrolytschichten 11a, 11b, 11c und 11d aufweist. Die Festelektrolytschichten 11a, 11c und 11d werden dabei als keramische Folien ausgeführt und bilden einen planaren keramischen Körper. Sie bestehen aus einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolytmaterial, wie beispielsweise mit Y_2O_3 stabilisiertem oder teilstabilisiertem ZrO_2 .

Die Festelektrolytschicht 11b wird dagegen mittels Siebdruck eines pastösen keramischen Materials beispielsweise auf der Festelektrolytschicht 11a erzeugt. Als keramische Komponente des pastösen Materials wird dabei bevorzugt dasselbe Festelektrolytmaterial verwendet, aus dem auch die Festelektrolytschichten 11a, 11c und 11d bestehen.

Die integrierte Form des planaren keramischen Körpers des Sensorelements 10 wird durch Zusammenlaminiere der

mit der Festelektrolytschicht 10 und mit Funktionsschichten bedruckten keramischen Folien und anschließend dem Sintern der laminierten Struktur in an sich bekannter Weise hergestellt.

Das Sensorelement 10 beinhaltet zwei Gasräume, einen Meßgasraum 13 und einen Referenzgaskanal 15. Diese sind in derselben Schichtebene, beispielsweise 11b, angeordnet und durch eine Trennwand 12 gasdicht voneinander getrennt. Der Referenzgaskanal 15 steht durch einen Gaseinlaß 17, der an einem Ende aus dem planaren Körper des Sensorelements 10 herausführt, in Kontakt mit einer Referenzgasatmosphäre. Er weist ein meßgasraumseitiges Ende 16 und ein gaseinlaßseitiges Ende 18 auf. In der Mitte des Referenzgaskanals 15 sind entlang einer Längsachse des Sensorelements Stützelemente 28 integriert. Diese gestatten eine breite Ausführung des Referenzgaskanals, ohne daß das Sensorelement an Stabilität verliert. Alternativ kann der Referenzgaskanal auch zumindest teilweise mit einem porösen keramischen Material ausgefüllt werden.

Der Meßgasraum 13 ist beispielsweise kreisringförmig ausgeführt und steht über eine Öffnung 25 mit der Gasgemischatmosphäre in Verbindung. Die Öffnung 25 ist in der Festelektrolytschicht 11a senkrecht zur Oberfläche des Sensorelements 10 angebracht.

Auf der dem Meßgas unmittelbar zugewandten Großfläche des Sensorelements 10 ist auf der Festelektrolytschicht 11a eine äußere Pumpelektrode 23 angeordnet, die mit einer porösen Schutzschicht 26 bedeckt sein kann und die kreisringförmig um die Öffnung 25 herum angeordnet sein kann. Auf der dem Meßgasraum zugewandten Seite der Festelektrolytschicht 11a befindet sich die dazugehörige innere Pumpelektrode 20, die angepaßt an die kreisringförmige Geometrie des Meßgasraums 13 ebenfalls kreisringförmig ausgeführt ist. Beide Pumpelektroden bilden zusammen eine Pumpzelle.

Gegenüber der inneren Pumpelektrode 20 befindet sich im Meßgasraum 13 eine Meßelektrode 21. Auch diese ist beispielsweise kreisringförmig ausgeführt. Die dazugehörige Referenzelektrode 22 ist im Referenzgaskanal 15 angeordnet. Sie kann dabei auf der Seite des Referenzgaskanals 15 ausgebildet sein, die in Richtung der der Gasgemischatmosphäre ausgesetzten Großfläche des Sensorelements weist, oder auch an der Seite des Referenzgaskanals 15, die entgegengesetzt zu der der Gasgemischatmosphäre ausgesetzten Großfläche des Sensorelements liegt. Meß- und Referenzelektrode 21, 22 bilden zusammen eine Nernst- bzw. Konzentrationszelle.

Innerhalb des Meßgasraums 13 ist in Diffusionsrichtung des Meßgases der inneren Pumpelektrode 20 und der Meßelektrode 21 eine poröse Diffusionsbarriere 27 vorgelagert. Die poröse Diffusionsbarriere 27 bildet einen Diffusionswiderstand bezüglich des zu den Elektroden 20, 21 diffundierenden Gases aus. Im Falle eines mit einem porösen keramischen Materials gefüllten Referenzgaskanals 15 besteht die Diffusionsbarriere 27 und die Füllung des Referenzgaskanals 15 beispielsweise aus dem gleichen Material, um eine rationale Herstellung in einem Prozeßschritt zu ermöglichen.

Die äußere Pumpelektrode 23 wird durch eine Leiterbahn 30 kontaktiert, die auf der Oberfläche der Festelektrolytschicht 11a aufgebracht ist. Die Kontaktierung der Meßelektrode 21 und der Referenzelektrode 22 erfolgt über die Leiterbahnen 31, 32, die zwischen den Festelektrolytschichten 11b und 11c geführt und über nicht dargestellte Durchkontaktierungen mit der Großfläche des Sensorelements verbunden sind. Alle Leiterbahnen sind durch die Isolierungen 35, die beispielsweise aus Al_2O_3 bestehen können, gegenüber den Festelektrolytschichten isoliert.

Um zu gewährleisten, daß an den Elektroden eine Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Meßgas-komponenten erfolgt, bestehen alle verwendeten Elektroden aus einem katalytisch aktiven Material, wie beispielsweise Platin, wobei das Elektrodenmaterial für alle Elektroden in an sich bekannter Weise als Cermet eingesetzt wird, um mit den keramischen Folien zu versintern.

Des weiteren ist ein Widerstandsheizter 40 zwischen den Festelektrolytschichten 11c und 11d angeordnet und in eine elektrische Isolation 41, beispielsweise aus Al_2O_3 , eingebettet. Mittels des Widerstandsheizers 40 wird das Sensorelement 10 auf die entsprechende Betriebstemperatur von beispielsweise 750°C erhitzt.

Die innere und die äußere Pumpelektrode 20, 23 bilden zusammen eine Pumpzelle. Diese bewirkt einen Sauerstofftransport aus dem Meßgasraum 13 hinaus bzw. hinein. Die Meßelektrode 21 und die Referenzelektrode 22 sind als Konzentrationszelle zusammengeschaltet. Diese ermöglicht einen direkten Vergleich des von der Sauerstoffkonzentration im Meßgasraum 13 abhängigen Sauerstoffpotentials der Meßelektrode 21 mit dem konstanten Sauerstoffpotential der Referenzelektrode 22 in Form einer meßbaren elektrischen Spannung. Die Höhe der an die Pumpzelle anzulegenden Pumpspannung wird so gewählt, daß sich an der Konzentrationszelle eine konstante Spannung beispielsweise von 450 mV einstellt. Als ein der Sauerstoffkonzentration im Abgas proportionales Meßsignal wird der zwischen den Elektroden der Pumpzelle fließende Pumpstrom herangezogen.

Problematisch an dieser Gesamtanordnung ist, wie schon eingangs erwähnt, daß durch die parallele Anordnung der Gasräume der Innenwiderstand der Konzentrationszelle stark ansteigt. Dies ist durch die größere Strecke bedingt, die die Ladungsträger innerhalb des Festelektrolyten zurücklegen müssen. Aus diesem Grund werden Meß- und Referenzelektrode 21, 22 räumlich so nahe wie möglich zueinander angeordnet. Dies wird vor allem durch das bei der Herstellung des Sensorelements angewandte Siebdruckverfahren ermöglicht, da so die Trennwand 12 sehr dünn gestaltet werden kann. Die relativ kurze räumliche Distanz beider Elektroden zueinander führt zu einem Innenwiderstand der Konzentrationszelle, der im Vergleich zu herkömmlichen Sensoren nur leicht erhöht ist und zur Temperaturregelung des Sensorelements herangezogen werden kann.

Ein weiteres Problem stellt die stark einseitige Belastung der Meß- und Referenzelektrode im Vergleich zu Sensoren herkömmlichen Typs mit übereinander angeordneten Gasräumen dar. Da die Ladungsträger innerhalb des Festelektrolyten den kürzesten Weg zwischen beiden Elektroden bevorzugen, sind die der jeweils anderen Elektrode zugewandten Kompartimente von Meß- und Referenzelektrode 21, 22 am stärksten belastet. Dieser Tatsache wurde durch die Anpassung der Geometrie des Referenzgaskanals 15 und der Referenzelektrode 22 besonders Rechnung getragen. So wird die Referenzelektrode 22 derart ausgestaltet, daß ihre Oberfläche ihre maximale Ausdehnung am meßgasseitigen Ende des Referenzgaskanals 15 erreicht, so daß sich der Schwerpunkt der Elektrodenoberfläche möglichst nahe an den Mittelpunkt der Meßelektrode 21 verlagert.

In Fig. 3 ist ein zweites Ausführungsbeispiel dargestellt. In diesem wird der Referenzgaskanal 15 um den Meßgasraum 13 herumgeführt, desgleichen auch die Referenzelektrode 22. Beide bilden so einen Kreisringabschnitt. Dies führt zu einer Vergrößerung der meßgasraumseitigen Kompartimente der Referenzelektrode 22 und damit zu einer Entlastung der Elektrode.

Die Referenzelektrode benötigt zwar im Gleichstrombetrieb, der der Steuerung der Pumpspannung dient, einen di-

rekten Kontakt mit der Referenzgasatmosphäre. Die Temperaturregelung des Sensorelements, die auf einer Bestimmung des Innenwiderstandes der Nernstzelle beruht, kann jedoch auch mittels einer Wechsellspannung erfolgen. Dabei ist der Kontakt mit der Referenzgasatmosphäre nicht nötig. Es genügt also, wenn nur ein Teil der Oberfläche der Referenzelektrode direkt der Referenzgasatmosphäre ausgesetzt ist. Dies ermöglicht, wie in Fig. 4 dargestellt, eine Vereinfachung des in Fig. 3 dargestellten Sensoraufbaus. Zwar wird die Referenzelektrode 22 weiterhin in einem Kreisringabschnitt um den Meßgasraum 13 herumgeführt, der Referenzgaskanal 15 jedoch nicht.

Auch die Meßelektrode 21 ist in ihrer räumlichen Ausdehnung nicht an die Größe des Meßgasraums 13 gebunden. Fig. 5 zeigt einen Sensoraufbau, der eine Meßelektrode 21 beinhaltet, die in ihrer Ausdehnung über den Meßgasraum 13 hinausgeht und so den Innenwiderstand der Nernstzelle zusätzlich verringert. Zusätzlich sind zwei Referenzelektroden 22, 24 vorgesehen.

Eine weiteres Ausführungsbeispiel ist in Fig. 6 dargestellt. Es ist möglich, die innere Pumpelektrode 20 und die Meßelektrode 21 zu einer Meßelektrode 21a zusammenzufassen. Wird diese Meßelektrode 21a wie auch die Referenzelektrode 22 auf der den Gasräumen zugewandten Seite der Festelektrolytschicht 11a angeordnet, so kann auf den Einbau der Festelektrolytschicht 11c verzichtet werden und der Sensoraufbau vereinfacht sich weiter. Es ist dann möglich, durch die Wahl einer entsprechend dicken Festelektrolytschicht 11d das Heizelement 40 so in das Sensorelement zu integrieren, daß es zu beiden Großflächen des Sensorelements den gleichen Abstand hat und somit symmetrisch angeordnet ist. Dies bewirkt eine starke Verringerung der während des Aufheizprozesses auftretenden mechanischen Spannungen, vor allem an den Kanten des Sensorelements.

Das erfindungsgemäße Sensorelement und das Verfahren zu seiner Herstellung sind nicht auf die aufgeführten konkreten Ausgestaltungsmöglichkeiten beschränkt, sondern es sind weitere Ausführungsformen denkbar, die eine oder mehrere mittels eines Druckvorgangs hergestellte Festelektrolytschichten beinhalten.

Patentansprüche

1. Sensorelement zur Bestimmung der Konzentration von Gaskomponenten in Gasgemischen, insbesondere zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Abgasen von Verbrennungsmotoren, mit mindestens einer Pumpzelle, die Sauerstoff in einen Meßgasraum hinein oder heraus pumpt, sowie mit mindestens einer Konzentrationszelle, die mindestens eine im wesentlichen in einem Referenzgaskanal angeordnete Referenzelektrode aufweist, die mit einer Meßelektrode zusammenwirkt, wobei sich der Meßgasraum und der Referenzgaskanal im wesentlichen in derselben Schichtebene befinden und wobei der Referenzgaskanal den Kontakt zu einer Referenzgasatmosphäre ermöglicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen dem Meßgasraum (13) und dem Referenzgaskanal (15) eine Trennwand (12) auf Basis einer auf einer benachbarten Festelektrolytfolie aufgetragenen keramischen Paste angeordnet ist.
2. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Geometrie der Trennwand (12) weitgehend der referenzgasseitigen Begrenzung der im Meßgasraum (13) angeordneten Meßelektrode (21) angepaßt ist.
3. Sensorelement nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (21) kreisringförmig und weitgehend im Meßgasraum (13) ausgebildet

ist und daß die Trennwand (12) einen Kreisringabschnitt bildet.

4. Sensorelement nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Referenzelektrode (22) eine meßgasraumseitige Begrenzung aufweist, die weitgehend an den Verlauf der referenzgasseitigen Begrenzung der Trennwand (12) angepaßt ist.

5. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Oberfläche der Referenzelektrode (22) vom meßgasraumseitigen Ende (16) des Referenzgaskanals (15) in Richtung des gaseinlaßseitigen Endes (18) des Referenzgaskanals hin in ihrer Ausdehnung derart verjüngt, daß der Schwerpunkt der Elektrodenoberfläche dem Mittelpunkt der Meßelektrode (21) möglichst nahe kommt.

6. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Teil des Referenzgaskanals (15) und/oder der Referenzelektrode (22) zumindest teilweise um den Meßgasraum (13) herumgeführt ist.

7. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Meßgasraum (13) der Meßelektrode (21) gegenüber eine innere Pumpelektrode (20) der Pumpzelle angeordnet ist.

8. Sensorelement nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die im Meßgasraum (13) angeordnete Meßelektrode (21) gleichzeitig eine innere Pumpelektrode (20) der Pumpzelle bildet.

9. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßgasraum (13) mindestens eine Öffnung (25) an der dem Gasgemisch zugewandten Großfläche des Sensorelements im wesentlichen senkrecht zu dessen Oberfläche aufweist, die den Zutritt des Gasgemisches in den Meßgasraum (13) ermöglicht.

10. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßgasraum (13) kreisförmig ausgeführt ist und der Mittelpunkt des Kreises auf der Mittelachse der Öffnung (25) liegt.

11. Sensorelement nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (21) und die innere Pumpelektrode (20) kreisringförmig ausgeführt sind und daß in Diffusionsrichtung des Gasgemisches eine ebenfalls kreisringförmige Diffusionsbarriere (27) vorgelagert ist.

12. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Referenzelektrode (22) an der Seite des Referenzgaskanals (15) angeordnet ist, die in Richtung der der Gasgemischatmosphäre ausgesetzten Großfläche des Sensorelements weist.

13. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwei sich gegenüberliegende Referenzelektroden (22, 24) im Referenzgaskanal (15) angeordnet sind.

14. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektrode (21) teilweise außerhalb des Meßgasraums (13) angeordnet ist.

15. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Referenzelektroden (22, 24) teilweise außerhalb des Referenzgaskanals (15) angeordnet

net ist.

16. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Referenzgaskanal (15) zumindest teilweise mit einem porösen keramischen Material ausgefüllt ist, das vorzugsweise dem der Diffusionsbarriere (27) entspricht.

17. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste, der Gasgemischatmosphäre ausgesetzte Festelektrolytfolie (11a) und eine den Meß- und den Referenzgaskanal enthaltende Festelektrolytschicht (11b) vorgesehen ist und daß die Festelektrolytschicht (11b) direkt auf der Festelektrolytfolie (11a) aufgebracht ist.

18. Sensorelement nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Festelektrolytschicht (11b) mit einer zweiten Festelektrolytfolie (11c) verbunden ist und diese mit einer weiteren Festelektrolytfolie (11d), und daß zwischen der zweiten und der weiteren Festelektrolytfolie ein Heizelement (40) eingearbeitet ist, und daß die Schichtstärke der weiteren Festelektrolytfolie (11d) so bemessen ist, daß das Heizelement (40) zu beiden Großflächen des Sensorelements (10) im wesentlichen den gleichen Abstand aufweist.

19. Verfahren zur Herstellung eines Sensorelements nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß auf einer Festelektrolytfolie (11a) eine Festelektrolytschicht (11b) mittels Siebdruck eines pastösen keramischen Materials aufgebracht wird, wobei die Festelektrolytschicht (11b) den Meßgasraum (13) und den Referenzgaskanal (15) beinhaltet.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Festelektrolytschicht (11b) eine Begrenzung für den Meßgasraum (13) und den Referenzgaskanal (15) erzeugt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Festelektrolytschicht (11b) mindestens ein Stützelement (28) im Referenzgaskanal (15) erzeugt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das pastöse keramische Material denselben Festelektrolyten enthält wie die Festelektrolytfolie (11a).

23. Verfahren nach Anspruch 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sich an den Druckvorgang eine Temperaturbehandlung anschließt, durch die das pastöse keramische Material in eine keramische Form überführt wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

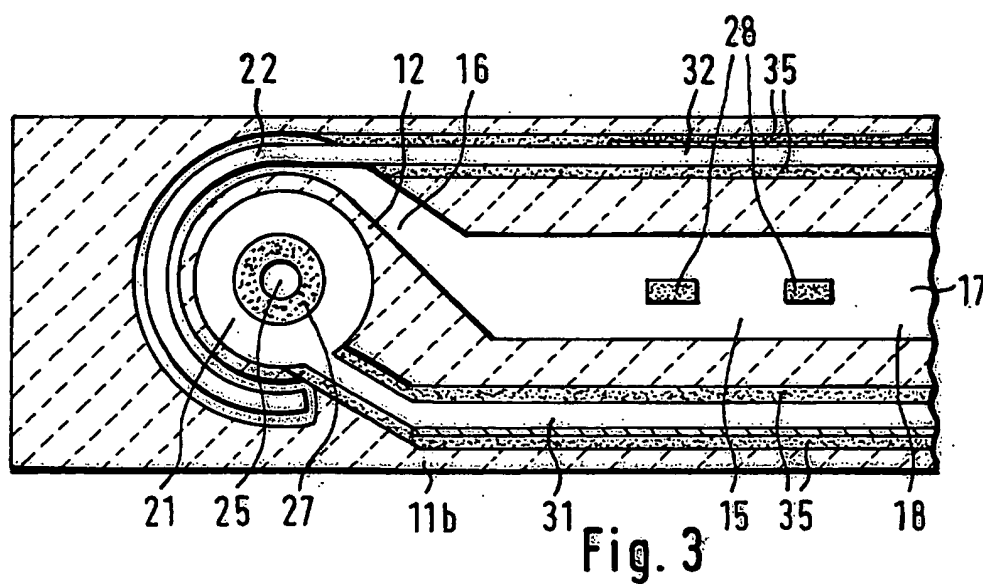
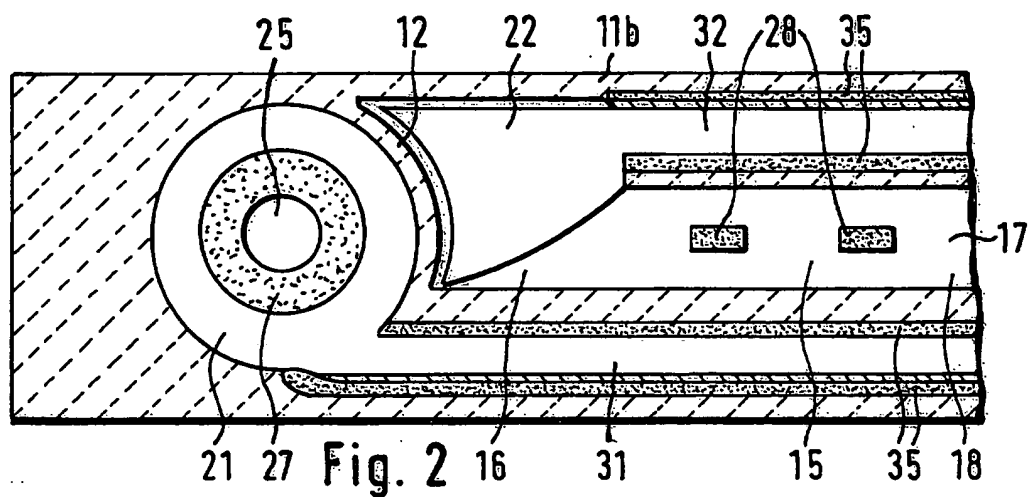
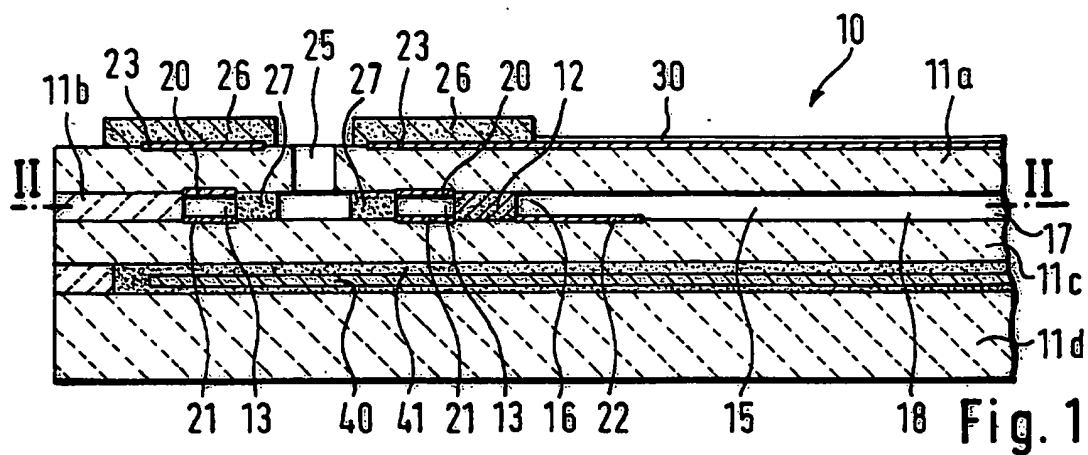
50

55

60

65

- Leerseite -



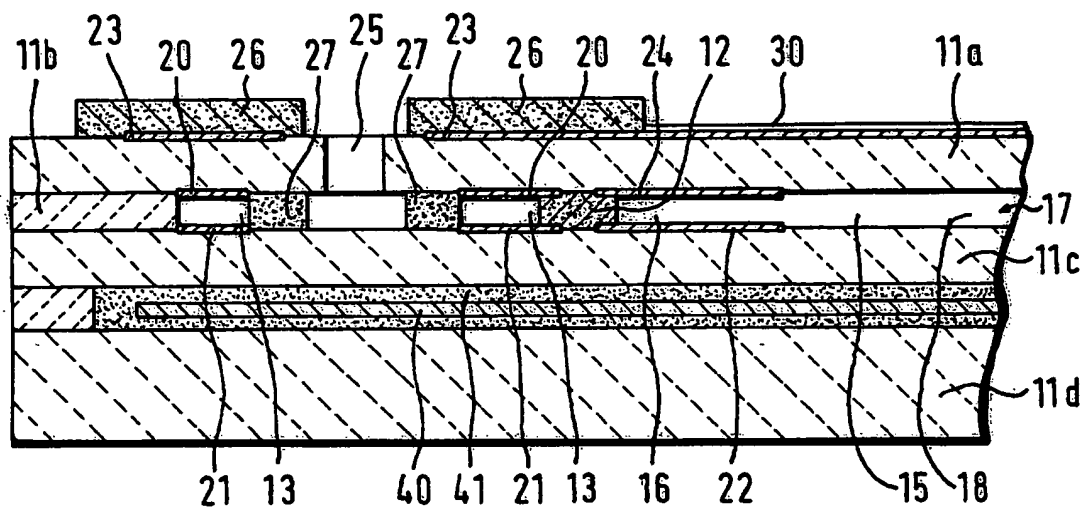
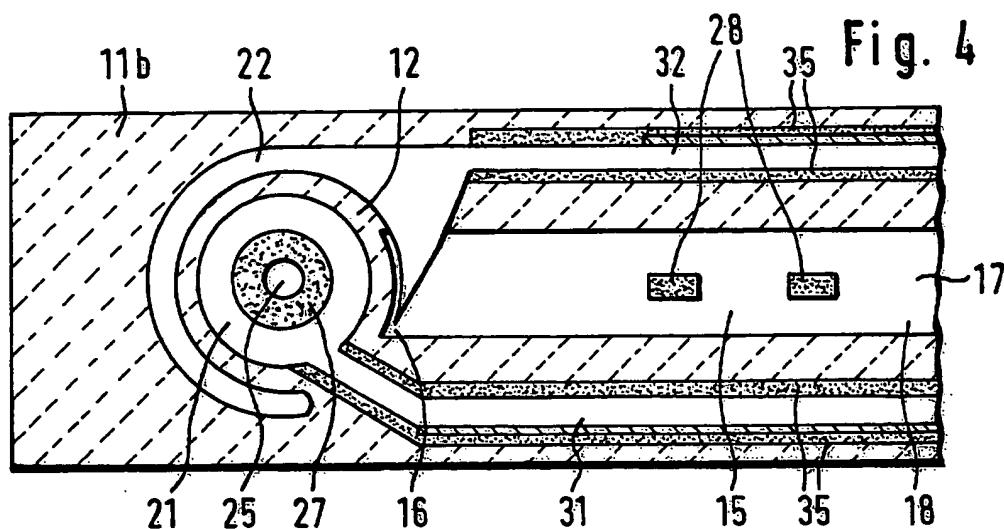


Fig. 5

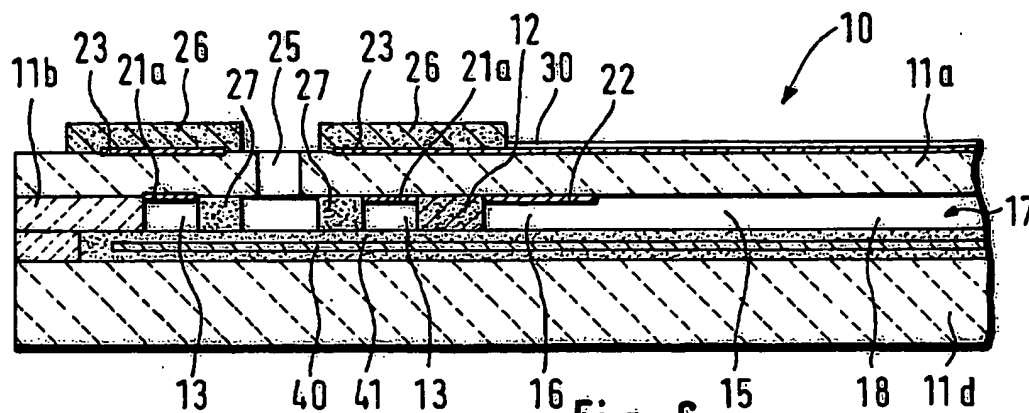


Fig. 6